

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2002 (31.01.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
PCT WO 02/08331 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 23/00 (74) Anwalt: LUDEWIG, Karlheinrich; Kleiner Werth 34, 42275 Wuppertal (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08266
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2001 (18.07.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 35 647.8 20. Juli 2000 (20.07.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): KROMBERG & SCHUBERT [DE/DE]; Spitzenstrasse 37, 42389 Wuppertal (DE). MARTIN-SWERK GMBH [DE/DE]; Kölner Strasse 110, 50127 Bergheim (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEINZ, Paul [DE/DE]; Am Raymannshof 21a, 46539 Dinslaken (DE). HERBIET, René [BE/BE]; Stendrich 150, B-4700 Eupen (BE). EICHLER, Hans, Jürgen [DE/DE]; Im Broich 17, 50189 Elsdorf-Oberembt (DE). JODOCY, Guido [BE/BE]; Lierweg 134, B-4770 Amel (BE). TOEDT, Winfried [DE/DE]; Rossstrasse 15, 50823 Köln (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Erklärungen gemäß Regel 4.17:
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
 - Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
- Veröffentlicht:
- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CROSS-LINKABLE, HALOGEN-FREE FLAME-RESISTANT PLASTIC MIXTURE, ESPECIALLY FOR CABLES

(54) Bezeichnung: VERNETZBARE, HALOGENFREI FLAMMGESCHÜTZTE KUNSTSTOFFMISCHUNG, INSBESONDERE FÜR KABEL

(57) Abstract: The invention relates to a cross-linkable, halogen-free, flame-resistant plastic mixture which can especially be used, in a cross-linkable state, for coating cables. The inventive plastic mixture comprises the following plastic components: (a) 3 to 50 weight parts (phr) of at least one ethylene copolymer from the group comprising ethylene vinyl acetates, ethylene ethyl acrylates, ethylene methyl acrylates or ethylene butyl acrylates, (b) 30 to 96 weight parts (phr) of a high-density polyolefin, especially a HDPE (High Density Polyethylene) having a density of $> 0.94 \text{ g/cm}^3$, and (c) 1 to 20 weight parts (phr) of a polyolefin which has been grafted with a derivative of an unsaturated carboxylic acid, especially HDPE-g carboxylic acid derivatives. Components (a) to (c) together produce a total of 100 weight parts (phr) of plastic. The mixture also comprises the following components: (d) 40 to 250 weight parts (phr) of a filling material, and (e) 0.1 to 15 weight parts (phr) of a stabiliser system.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung richtet sich auf eine vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung, die im vernetzten Zustand insbesondere für die Ummantelung von Kabeln eingesetzt werden kann. Die erfindungsgemäße Kunststoffmischung umfaßt die Kunststoff-Komponenten (a) 3 bis 50 Gewichtsanteile (phr) wenigstens eines Ethylen-Copolymers aus der Gruppe der Ethylenvinylacetate, der Ethylenethylacrylate, der Ethylenmethylacrylate oder Ethylenbutylacrylate, (b) 30 bis 96 Gewichtsanteile (phr) eines Polyolefins hoher Dichte, insbesondere eines HDPE (High Density Polyethylene) mit einer Dichte $> 0,94 \text{ g/cm}^3$, und (c) 1 bis 20 Gewichtsanteile (phr) eines mit einem Derivat einer ungesättigten Carbonsäure graftedeten Polyolefins, insbesondere HDPE-g-Carbonsäurederivat. Die Komponenten (a) bis (c) ergeben dabei zusammen 100 Gewichtsanteile (phr) Kunststoff. Die Mischung umfaßt ferner die weiteren Komponenten (d) 40 bis 250 Gewichtsanteile (phr) eines Füllstoffs und (e) 0,1 bis 15 Gewichtsanteile (phr) eines Stabilisatorsystems.

WO 02/08331 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung,
insbesondere für Kabel

Die Erfindung richtet sich auf eine vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung, insbesondere für eine Anwendung im Automobilkabelbereich.

Bisher werden im Automobilkabelbereich vornehmlich PVC-Kabelisolierungen oder halogenhaltige, meist mit organischen Bromverbindungen flammgeschützte polyolefinische Compounds eingesetzt. Im Zuge der Umweltdiskussion zum Thema PVC, aber auch hinsichtlich halogenhaltiger Flammenschutzmittel, geraten solche Isolationswerkstoffe mehr und mehr unter Druck. So sieht beispielsweise die EU-Richtlinie über Altfahrzeuge vor, daß ab dem 01.01.2006 80% eines Altfahrzeuges recycelt werden müssen. Für Automobilkabel ist es daher vorteilhaft, wenn die Kabelisolierungen z.B. im Falle einer thermischen Verwertung, keine giftigen und/oder korrosiven Bestandteile, wie z.B. Halogenverbindungen, enthalten.

Ein weiterer Nachteil für PVC-Isolierungen ist ferner, daß aufgrund einer immer kompakteren Bauweise unter der Motorhaube die Anforderungen an die Temperaturbeständigkeit wachsen. So wird z.B. eine

Gebrauchstemperaturklasse von 125 °C oder gar 150 °C gefordert, die mit PVC-Umhüllungen nicht zu realisieren ist. Bei Temperaturen bis 125 °C kommen heute vernetzte PE-Compounds zum Einsatz. Um die Flammchutzanforderungen der Automobilhersteller zu erfüllen, weisen diese Compounds allerdings den Nachteil auf, daß sie halogenhaltige Verbindungen, meist auf Brombasis, enthalten. Zwar existieren heute schon halogenfreie Lösungen. So wird in der US-A-5,561,185 eine flammwidrige Kunststoffmischung beschrieben, die 20 bis 60 Gewichtsprozent eines Polypropylens, 1 bis 20 Gewichtsprozent eines durch eine ungesättigte Carboxylsäure oder deren Derivate modifizierten Polyethylens, 25 bis 65 Gewichtsprozent eines Metallhydrats und einen Anteil eines Ethylen-Copolymers enthält.

Derartige Kunststoffmischungen sind bereits bekannt. So ist in der EP 0 871 181 A1 eine Kunststoffmischung beschrieben die aus 5 bis 85 Gewichtsprozent (alle Angaben bezogen auf die Kunststoffkomponente) Ethylen mit einem Copolymer besteht, wobei der Copolymer-Anteil zwischen 10 und 30 Gewichtsprozent liegt, 5 bis 85 Gewichtsprozent LLDPE, 5 bis 85 Gewichtsprozent eines Polyolefins der Gruppe HDPE oder PP und 5 bis 85 Gewichtsprozent einer ungesättigten Carboxylsäure oder eines, durch ein Derivat einer ungesättigten Carboxylsäure modifizierten Olefins enthält. Die Summe der Anteile der vorgenannten Mischung soll dabei 100 Gewichtsprozent betragen. Der dort beschriebenen Kunststoffmischung werden ferner noch 40 bis 150 Gewichtsprozent eines Metallhydroxids als Füllstoff zugegeben.

Bei den bisher bekannten halogenfreien Kunststoffmischungen für Kabel wird bisher nur eine geringe Abriebsfestigkeit in fertig compoundiertem Zustand erreicht, die die Anforderung insbesondere betriebsinterner Normen einiger namhafter PKW-Hersteller nicht erreichen. Ferner besteht

auch noch das Problem einer nicht ausreichenden Flammwidrigkeit bei diesen Kunststoffmischungen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Kunststoffmischung zur Verfügung zu stellen, die zur Herstellung elektrischer und/oder optischer Kabel und Leitungen geeignet ist, und welche eine den Anforderungen entsprechende Abriebsfestigkeit und Flammwidrigkeit aufweist.

Dieses wird erfindungsgemäß durch die vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung gemäß Anspruch 1 erreicht, die zur Herstellung elektrischer und/oder optischer Kabel und Leitungen geeignet ist, und die die folgenden Komponenten umfaßt:

- (a) 3 bis 50 Gewichtsanteile (phr) eines oder mehrerer Ethylen-Copolymere aus der Gruppe der Ethylenvinylacetate, der Ethylenethylacrylate, der Ethylenmethyiacrylate oder Ethylenbutylacrylate
- (b) 30 bis 96 Gewichtsanteile (phr) eines Polyolefins hoher Dichte, insbesondere eines HDPE (High Density Polyethylene) mit einer Dichte $> 0,94 \text{ g/cm}^3$,
- (c) 1 bis 20 Gewichtsanteile (phr) eines mit einem Derivat einer ungesättigten Carbonsäure graftedeten Polyolefins, insbesondere HDPE-g-Carbonsäurederivat,
- (d) 40 bis 250 Gewichtsanteile (phr) eines Füllstoffs,
- (e) 0,1 bis 15 Gewichtsanteile (phr) eines Stabilisatorsystems.

Das Ethylen-Copolymer weist einen Comonomergehalt vorzugsweise zwischen 8 und 30 % auf und enthält ein oder mehrere Sauerstoffatome.

Bevorzugte Ethylen-Copolymere sind:

EVA (Ethylenvinylacetat), EEA (Ethylenethylacrylat), EMA (Ethylenmethylacrylat) oder EBA (Ethylenbutylacrylat) oder Mischungen aus diesen.

Bei dem Polyolefin hoher Dichte handelt es sich um ein HDPE mit einer Dichte $> 0,94$ vorzugsweise $\geq 0,945 \text{ g/cm}^3$. Gute Ergebnisse wurden z.B. mit einem HDPE mit einer Dichte von $0,958 \text{ g/cm}^3$ erzielt. Ein solches HDPE zeichnet sich durch seine besondere Polymerstruktur (Kristallinität etc.) aus.

Die Verwendung eines LLDPE als Ersatz für die HDPE-Komponente kommt nicht in Betracht, auch wenn die Dichte eines LLDPE an die Dichte eines HDPE herankommt. Die Nichtaustauschbarkeit, liegt in der bereits erwähnten Polymerstruktur begründet.

Das mit einem Derivat einer ungesättigten Carbonsäure gegraftete Polyolefin dient der Verbesserung der Polymer-Kompatibilität bzw. der Polymer-Füllstoffkompatibilität. Das Derivat der ungesättigten Carbonsäure ist dabei vorzugsweise ein Maleinsäureanhydrid.

Die vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung wird anteilmäßig so abgestimmt, daß die Komponenten (a) bis (c) zusammen 100 Gewichtsanteile Kunststoff ergeben. Diesen auf 100 Gewichtsanteilen normierten Kunststoffmischungen werden weiter der Füllstoff mit 40 – 250

Gewichtsanteilen, bei welchem es sich um ein Metallhydroxid oder um eine Mischung von Metallhydroxiden mit CaCO_3 handelt sowie ein ausgewogenes Stabilisatorsystem zugegeben. Bei dem Stabilisatorsystem ist zu bemerken, daß die angegebenen Werte von 0,1 bis 15 Gewichtsanteilen auch durch Weiterentwicklung und Veränderungen der zur Verfügung stehenden Stoffe in Zukunft unter- oder überschritten werden können. So wurden bei neueren Mischungen Stabilisationssysteme mit einem Gewichtsanteil bis 20 phr verwendet.

Die Angabe "halogenfrei" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Kunststoffmischung keine über Verunreinigungen hinausgehenden Mengen an Halogenen enthält.

Gemäß Anspruch 2 kann die erfindungsgemäße Kunststoffmischung 10 bis 40 Gewichtsanteile des Ethylen-Copolymers, 87 bis 50 Gewichtsanteile eines Polyolefins hoher Dichte, insbesondere eines HDPE, 3 bis 10 Gewichtsanteile eines mit einem Derivat einer ungesättigten Carbonsäure graftedeten Polyolefins, 60 bis 150 Gewichtsanteile eines Füllstoffs und 0,3 bis 15 (20) Gewichtsanteile eines Stabilisatorsystems enthalten.

Das Carbonsäurederivat ist vorzugsweise Maleinsäureanhydrid, durch welches eine intensive Verbindung zwischen Matrix und Füllstoff einerseits und zwischen den unterschiedlichen Polymeren andererseits gewährleistet wird.

Der Füllstoff gemäß Komponente d) ist vorzugsweise aus der Gruppe der Magnesiumhydroxide und/oder der Aluminiumhydroxide, insbesondere MDH und/oder ATH. Zusätzlich zu den genannten Metallhydroxiden kann dem Füllstoff auch noch Calciumcarbonat (CaCO_3) zugesetzt werden.

Die genannten Metallhydroxide können auch beschichtet sein, z.B. durch Silane, Zirconate oder Titanate oder durch solche Spezialbeschichtungen, wie sie in PCT/EP99/06809, PCT/EP96/00743 oder EP0426196B1 beschrieben sind.

Vorzugsweise kann es sich bei dem verwendeten Magnesiumhydroxid um synthetisches Magnesiumhydroxid handeln. Dieses schließt natürlich nicht aus, daß auch natürliches Magnesiumhydroxid, und/oder synthetisches Aluminiumhydroxid verwendet werden kann.

Gute Ergebnisse bezüglich der Flammwidrigkeit und Abriebfestigkeit wurden erzielt mit Metallhydroxiden, wie z.B. Magnesiumhydroxide und/oder Aluminiumhydroxiden, die einen mittleren Teilchendurchmesser (d50-Wert) von 0,1 bis 5 μm aufweisen. Die verwendeten Magnesiumhydroxide und/oder die Aluminiumhydroxide weisen vorzugsweise eine BET-Oberfläche $< 30 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise aber $< 15 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

Das verwendete Stabilisatorsystem (e) umfaßt bevorzugt einen oder mehrere der folgenden Zusätze: primäre Antioxidanzien, sekundäre Antioxidanzien, Metalldesaktivatoren, aminische Lichtstabilisatoren, Hydrolysestabilisatoren, UV-Absorber, Calcium- oder Zinkstearat. Diese Stabilisator-Komponenten dienen insbesondere der thermischen Stabilisierung während des Compoundierschrittes und der Extrusion, während der Strahlenvernetzung, sowie der Luftalterung und der Medienbeständigkeit der vernetzten Kabelisolierung. Unter Medienbeständigkeit ist die mechanische Beständigkeit nach Lagerung einer Kabelprobe in verschiedenen Kraftstoffen, Ölen, Säuren oder Laugen oder allgemein in solchen Flüssigkeiten zu verstehen, die typischerweise in Automobilen verwendet werden. Ferner wurde gefunden, daß das

Stabilisatorsystem ebenfalls einen Einfluß auf die Kabelabriebeigenschaften hat. Zusätzlich zu dem aufgeführten Stabilisatorsystem kann auch noch ein Vernetzungs-Hilfsmittel, wie z.B. Triallylcyanurat, der Kunststoffmischung beigegeben werden. Das Vernetzungshilfsmittel dient dabei als Aktivator für den Vernetzungsprozeß, der entweder über energiereiche Strahlen oder mittels zusätzlicher peroxidischer Vernetzungsadditive erfolgt, wie z.B. Dicumylperoxid.

Die Kunststoffmischung kann ferner noch ein synergistisch wirkendes Additiv, welches insbesondere eine Silicium- und/oder Bohrverbindung enthält, enthalten. Die synergistische Wirkung dieses Additivs bezieht sich dabei insbesondere auf den flammhemmenden Füllstoff. Ferner kann die Kunststoffmischung Hilfsmittel für die Verarbeitbarkeit (insbesondere Extrudierbarkeit) enthalten (z.B. Fettsäure oder Polyethylenwachs). In einer Zusammensetzung der Kunststoffmischung enthält das Stabilisatorsystem ein primäres phenolisches Antioxidanz, ein sekundäres Antioxidanz mit einer Phosphor- oder einer Schwefelverbindung, einen Metalldesaktivator, einen gehinderten aminischen Lichtstabilisator (HALS) und Calciumstearat. Die Anteile dieser Komponenten am Stabilisatorsystem sind dabei:

- phenolisches primäres Antioxidanz 0,1 bis 6,0 Gewichtsanteile, vorzugsweise jedoch 0,3 bis 3,0 Gewichtsanteile,
- sekundäres Antioxidanz 0 bis 12,0 Gewichtsanteile, vorzugsweise 0,3 bis 6 Gewichtsanteile,
- Metalldesaktivator 0,1 bis 6,0 Gewichtsanteile, vorzugsweise 0,6 bis 3,0 Gewichtsanteile,

- aminischer Lichtstabilisator 0,1 bis 3,0 Gewichtsanteilen, vorzugsweise 0,6 bis 1,5 Gewichtsanteile,
- Calciumstearat 0 bis 3,0 Gewichtsanteile, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gewichtsanteile,
- aromatisches Polycarbodiimid 0 bis 6,0 Gewichtsanteile vorzugsweise 2 bis 4 Gewichtsanteile.

Zu bemerken ist hierbei, daß bei geeigneter Wahl des aminischen Lichtstabilisators das primäre Antioxidanz teilweise oder auch ganz aus dem Stabilisatorsystem entfallen kann. Der Anteil des aminischen Lichtstabilisators würde sich dann gegebenenfalls noch erhöhen.

Durch die Zugabe der Komponente (f) in den Anteilen 1 bis 20 phr, vorzugsweise 3 bis 12 phr, die einen Ethylenoctencopolymer, oder einen Ethylenhexencopolymer, oder einen Ethylenbutencopolymer umfasst, wird eine erhöhte Flexibilität des aus dem Compound extrudierten Kabels erreicht.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffmischungen können in an sich bekannter Weise durch Mischen der einzelnen Komponenten erhalten werden. Die Kunststoffmischung kann vorzugsweise durch Mischung der Komponenten in einem Buss Ko-Kneter, in einem Zweisechnecken-Kneter oder in einem Innenmischer erhalten werden. Den Knetern ist nach der Erstellung der Kunststoffmischung ein Granulat zu entnehmen, welches zur Herstellung der elektrischen und/oder optischen Kabel und Leitungen, die erfindungsgemäß aus der Kunststoffmischung herzustellen sind, verwendet werden. Hierzu können Extrusionsverfahren verwendet werden, bei denen der optisch oder elektrisch aktive Metall- oder Glasfaserkern eines Kabels

direkt mit einer Kabelhülle aus der erfindungsgemäßen Kunststoffmischung umgeben wird.

Kabel und Leitungen, die mit der erfindungsgemäßen, vernetzten Kunststoffmischung als Hüllmaterial umgeben sind, sind hochgradig flammwidrig und weisen eine exzellente Abriebfestigkeit, auch bei kleinsten Kabeldurchmessern bzw. Isolationsstärken, auf.

Neben den guten Abriebseigenschaften und der hohen Flammwidrigkeit weisen die erfindungsgemäßen vernetzten Kunststoffmischungen und die daraus hergestellten erfindungsgemäßen Kabel auch sehr gute mechanische Eigenschaften auf, wie sie mit dem Kältewickeltest und dem Test zur Reißdehnung ermittelt werden konnten.

In den nachstehenden Beispielen wird die folgende Erfindung verdeutlicht.

Beispiel 1

Eine Kunststoffmischung wurde aus 30 Gewichtsanteilen EVA (mit Gewichtsanteil VA von 12 %), 65 Gewichtsanteilen HDPE (Dichte 0,945), 5 Gewichtsanteilen HDPE-g-MAH (mit Maleinsäureanhydrid graftedetes HDPE) und 100 Gewichtsanteilen MDH (eines beschichteten MDH der Firma alusuisse martinswerk gmbh), 0,3 Gewichtsanteile eines Metalldesaktivators, 0,15 Gewichtsanteile einer phenolischen primären Antioxidanz, 0,15 Gewichtsanteile einer sekundären Antioxidanz, und 2,0 Gewichtsanteile eines Vernetzungsaktivators hergestellt. Dazu werden zunächst die Kunststoffkomponenten in üblicher Weise zusammen mit dem Stabilisatorsystem und dem Vernetzungsaktivator miteinander vorgemischt, und das fertige Gemisch zusammen mit 50 % des Füllstoffes in einen Buss Ko-Kneter über die erste Einlaufschnecke mittels zweier gravimetrischer Dosierwaagen zugegeben. Über die zweite Einlaufschnecke wurde die

zweite Tranche des Füllstoffs (50 % von 100 Gewichtsanteilen) mit einer weiteren Dosierwaage zugegeben, und es wurde in üblicher Weise nach dem Austrag über einen Austragsextruder mit Vorkopfgranulierung ein Granulat hergestellt und getrocknet. Mit diesem Granulat wurde ein Kabel mit einem Gesamtdurchmesser von 1,2 mm extrudiert, welches einen Kupferleiter von $0,35 \text{ mm}^2$ beinhaltete. Das auf diese Weise hergestellte Kabel wurde anschließend mittels energiereicher Strahlen vernetzt und folgenden Tests unterzogen:

1. Abriebtest

Hierzu wurde eine Apparatur benutzt, in der ein Kabelstück mit einer Länge von etwa 140 mm mittels geeigneter Halterungen so eingespannt werden kann, daß etwa 70 mm aus dem Mittelbereich des Kabelstücks auf einer Unterlage glatt aufliegt. In diesem Bereich wird eine Metalnadel (Material nach ISO 8458-2) mit einem Durchmesser von 0,45 mm senkrecht auf das Kabelstück angesetzt. Die Nadel wird mit einer Kraft von $7 \pm 0,05 \text{ N}$ beaufschlagt und mittels einer Führungsvorrichtung längs über die Kabelprobe gezogen. Der Nadelhub beträgt dabei 20 mm. Die Frequenz dieser Nadelbewegung beträgt 55 ± 5 Zyklen/min, wobei ein Zyklus eine Hin- und Her-Bewegung der Nadel über das Kabelstück darstellt. Der Test wird automatisch beendet, wenn die Nadel den Leiter des Kabelstückes berührt. Die Messung wird viermal bei Raumtemperatur durchgeführt und der Mittelwert angegeben.

2. Flammwidrigkeitstest

Hierzu wurde ein Kabelstück mit einer mindestens 600 mm langen Isolierung unter einem Winkel von 45° an einer Halterung befestigt. Ein mit Gas betriebener Bunsenbrenner mit einem inneren Durchmesser von 9 mm wurde so eingestellt, daß seine Flammenlänge insgesamt 100 mm und der in der Flamme befindliche blaue Flammkegel 50 mm Länge aufwies. Der

Bunsenbrenner wird von unten so an die Kabelprobe herangeführt, daß er mit dem Kabel einen Winkel von 90° bildet und daß die Spitze des blauen Flammkegels das Kabel berührt. Der Berührungspunkt ist dabei 500 mm weit von der oberen Isolierung entfernt. Die Beflammung erfolgt während 5 s, höchstens jedoch so lange, bis der Leiter sichtbar wird.

3. Kältewickeltest

Der Test wurde in dem Fachmann üblicher Weise nach DIN 72551 Teil 5.3.6.3 bei -40° Celsius durchgeführt.

4. Reißdehnungstest

Der Test wurde in dem Fachmann bekannter üblicher Weise nach DIN-VDE 0472, Teil 602, an der Kabelisolation entnommenen Prüflingen durchgeführt.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse der durchgeführten Tests aufgeführt.

Abrieb Target: >200 Zyklen	Flammwidrigkeit (s) Target: <30 s	Kältewickeltest bei -40 °C	Reißdehnung (%)
336	13	bestanden	165

Tabelle 1

Beispiel 2

Eine Kunststoffmischung aus 30 Gewichtsanteilen EVA (mit Gewichtsanteil VA von 12 %), 65 Gewichtsanteilen HDPE, 5 Gewichtsanteilen HDPE-g-MAH und 100 Gewichtsanteilen MDH (eines beschichteten MDH der Firma alusuisse martiswerk gmbh), 0,5 Gewichtsanteile einer phenolischen primären Antioxidanz, 0,6 Gewichtsanteile eines aminischen

Lichtstabilisators, 0,6 Gewichtsanteile eines Metalldesaktivators und 0,2 Gewichtsanteile Calciumstearat und 2,0 Gewichtsanteile eines Vernetzungsaktivators wurden in der aus Beispiel 1 bekannten Weise zu einem Granulat verarbeitet und mit diesem Granulat ein durch energiereiche Strahlung vernetztes Kabel von 1,2 mm Durchmesser mit einem 0,35 mm² Kupferleiterkern hergestellt. Dieses Kabel wurde wiederum den bereits beschriebenen Tests unterzogen. Die Ergebnisse der durchgeführten Tests sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Abrieb Target: >200 Zyklen	Flammwidrigkeit (s) Target: <30 s	Kältewickeltest bei -40° C	Reißdehnung (%)
717	14	Bestanden	130

Tabelle 2

Wie aus den Beispielen ersichtlich, zeigen die mit der erfindungsgemäßen Kunststoffmischung hergestellten Kabel Abriebe, die deutlich über die vorausgesetzte Mindesthubzahl von 200 hinausgehen. Ferner ist die Flammwidrigkeit deutlich unter der gesteckten Minimalanforderung von 30 Sekunden. Auch die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen compoundingierten Kunststoffmischung sind sehr gut.

Aus einem Vergleich von Beispiel 1 mit Beispiel 2 wird der Einfluß eines abgestimmten Stabilisatorsystems gemäß Anspruch 11 auf den Abrieb deutlich. Dieser ließ sich von 336 auf 717 Zyklen von Beispiel 1 nach Beispiel 2 steigern. Der Abriebwert steigt von 336 auf 717 Zyklen.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung, insbesondere für Kabel, umfassend die Kunststoff-Komponenten

(a) 3 bis 50 Gewichtsanteile (phr) wenigstens eines Ethylen-Copolymers aus der Gruppe der Ethylenvinylacetate, der Ethylenethylacrylate, der Ethylenmethyacrylate oder Ethylenbutylacrylate,

(b) 30 bis 96 Gewichtsanteile (phr) eines Polyolefins hoher Dichte, insbesondere eines HDPE (High Density Polyethylene) mit einer Dichte $> 0,94 \text{ g/cm}^3$,

(c) 1 bis 20 Gewichtsanteile (phr) eines mit einem Derivat einer ungesättigten Carbonsäure graftedeten Polyolefins, insbesondere HDPE-g-Carbonsäurederivat,

wobei die Komponenten (a) bis (c) zusammen 100 Gewichtsanteile Kunststoff (phr) ergeben,

und umfassend die weiteren Komponenten

(d) 40 bis 250 Gewichtsanteile (phr) eines Füllstoffs,

(e) 0,1 bis 15 Gewichtsanteile (phr) eines Stabilisatorsystems.

- 2.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) in den Anteilen
- (a) 10 bis 40 phr,
 - (b) 87 bis 50 phr,
 - (c) 3 bis 10 phr,
 - (d) 60 bis 150 phr,
 - (e) 0,3 bis 15 phr
- in der Mischung enthalten sind.
- 3.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Carbonsäurederivat Maleinsäureanhydrid ist.
- 4.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d) einen Füllstoff aus der Gruppe der Magnesiumhydroxide und/oder der Aluminiumhydroxide, insbesondere MDH (Magnesiumdihydroxid) und/oder ATH (Aluminiumtrihydroxid) umfaßt.
- 5.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d) beschichtete Magnesiumhydroxide und/oder Aluminiumhydroxide umfasst.
- 6.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Magnesiumhydroxid synthetisches MDH ist.

- 7.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumhydroxide und/oder die Aluminiumhydroxide einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert) von 0,1 - 5 μm aufweisen.
- 8.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumhydroxide und/oder die Aluminiumhydroxide eine BET-Oberfläche $< 30 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $< 15 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen.
- 9.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Stabilisatorsystem (e) umfasst:
- Primären Antioxidantien
 - Sekundären Antioxidantien
 - Metalldesaktivatoren
 - Aminischen Lichtstabilisatoren
 - Hydrolysestabilisatoren
 - UV-Absorbern
 - Calcium- oder Zinkstearat.
- 10.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Stabilisatorsystem (e) aus einem primären phenolischen Antioxidanz, einem sekundären Antioxidanz mit einer Phosphor- oder einer Schwefelverbindung, einem Metalldesaktivator, einem gehinderten aminischen Lichtstabilisator (HALS) und Calciumstearat besteht.

11.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Stabilisatorsystem (e)

- das phenolische primäre Antioxidanz in den Anteilen zwischen 0.1 bis 3.0 phr, vorzugsweise zwischen 0.3 bis 1.5 phr
- das sekundäre Antioxidanz in den Anteilen zwischen 0 bis 3.0 phr, vorzugsweise zwischen 0.3 bis 1.5 phr
- der Metalldesaktivator in den Anteilen zwischen 0.1 bis 3.0 phr, vorzugsweise zwischen 0.6 bis 1.5 phr
- der aminische Lichtstabilisator in den Anteilen zwischen 0.1 bis 3.0 phr, vorzugsweise zwischen 0.6 bis 1.5 phr
- das Calciumstearat in den Anteilen zwischen 0 und 3 phr, vorzugsweise zwischen 0.1 und 0.5 phr

vorhanden ist.

12.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffmischung als Kabel extrudiert wird, und in dem Kabel wenigstens ein metallischer Leiter und/oder wenigstens ein Glasfaserleiter angeordnet ist.

13.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Stabilisatorsystem (e)

- das phenolische primäre Antioxidanz in den Anteilen zwischen 0,1 bis 6,0 phr, vorzugsweise zwischen 0,3 bis 3 phr

- das sekundäre Antioxidanz in den Anteilen zwischen 0 bis 12,0 phr, vorzugsweise 0,3 bis 6 phr
 - der Metalldesaktivator in den Anteilen zwischen 0,1 bis 6,0 phr, vorzugsweise 0,6 bis 3,0 phr
 - der aminische Lichtstabilisator in den Anteilen zwischen 0,1 bis 3 phr, vorzugsweise zwischen 0,6 bis 1,5 phr
 - das Calciumstearat in den Anteilen zwischen 0 und 3 phr, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,5 phr
 - das aromatische Polycarbodiimid in den Anteilen zwischen 0 bis 6,0 phr, vorzugsweise zwischen 2 bis 4 phr
- vorhanden ist.

- 14.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine weitere Komponente (f) in den Anteilen 1 bis 20 phr, vorzugsweise 3 bis 12 phr enthält,

wobei die Komponente (f) einen Ethylenoctencopolymer, oder einen Ethylenhexencopolymer, oder einen Ethylenbutencopolymer umfasst.

- 15.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) in den Anteilen

(a) 10 bis 40 phr,

(b) 8 bis 50 phr,

(c) 3 bis 10 phr,

(d) 60 bis 150 phr,

(e) 0,3 bis 20 phr

in der Mischung enthalten sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/08331 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 23/04, 31/04, 33/00 (74) Anwalt: LUDEWIG, Karlheinrich; Kleiner Werth 34, 42275 Wuppertal (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08266 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juli 2001 (18.07.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 35 647.8 20. Juli 2000 (20.07.2000) DE (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): KROMBERG & SCHUBERT [DE/DE]; Spitzenstrasse 37, 42389 Wuppertal (DE). MARTIN-SWERK GMBH [DE/DE]; Kölner Strasse 110, 50127 Bergheim (DE).
- (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HEINZ, Paul [DE/DE]; Am Raymannshof 21a, 46539 Dinslaken (DE). HERBIET, René [BE/BE]; Stendrich 150, B-4700 Eupen (BE). EICHLER, Hans, Jürgen [DE/DE]; Im Broich 17, 50189 Elsdorf-Oberembt (DE). JODOCY, Guido [BE/BE]; Lierweg 134, B-4770 Amel (BE). TOEDT, Winfried [DE/DE]; Rosstrasse 15, 50823 Köln (DE).
- Erklärungen gemäß Regel 4.17:
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CROSS-LINKABLE, HALOGEN-FREE FLAME-RESISTANT PLASTIC MIXTURE, ESPECIALLY FOR CABLES

(54) Bezeichnung: VERNETZBARE, HALOGENFREI FLAMMGESCHÜTZTE KUNSTSTOFFMISCHUNG, INSBESONDERE FÜR KABEL

(57) Abstract: The invention relates to a cross-linkable, halogen-free, flame-resistant plastic mixture which can especially be used, in a cross-linkable state, for coating cables. The inventive plastic mixture comprises the following plastic components: (a) 3 to 50 weight parts (phr) of at least one ethylene copolymer from the group comprising ethylene vinyl acetates, ethylene ethyl acrylates, ethylene methyl acrylates or ethylene butyl acrylates, (b) 30 to 96 weight parts (phr) of a high-density polyolefin, especially a HDPE (High Density Polyethylene) having a density of $> 0.94 \text{ g/cm}^3$, and (c) 1 to 20 weight parts (phr) of a polyolefin which has been grafted with a derivative of an unsaturated carboxylic acid, especially HDPE-g carboxylic acid derivatives. Components (a) to (c) together produce a total of 100 weight parts (phr) of plastic. The mixture also comprises the following components: (d) 40 to 250 weight parts (phr) of a filling material, and (e) 0.1 to 15 weight parts (phr) of a stabiliser system.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung richtet sich auf eine vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung, die im vernetzten Zustand insbesondere für die Ummantelung von Kabeln eingesetzt werden kann. Die erfindungsgemäße Kunststoffmischung umfaßt die Kunststoff-Komponenten (a) 3 bis 50 Gewichtsanteile (phr) wenigstens eines Ethylen-Copolymers aus der Gruppe der Ethylenvinylacetate, der Ethylenethylacrylate, der Ethylenmethylacrylate oder Ethylenbutylacrylate, (b) 30 bis 96 Gewichtsanteile (phr) eines Polyolefins hoher Dichte, insbesondere eines HDPE (High Density Polyethylene) mit einer Dichte $> 0.94 \text{ g/cm}^3$, und (c) 1 bis 20 Gewichtsanteile (phr) eines mit einem Derivat einer ungesättigten Carbonsäure graftedeten Polyolefins, insbesondere HDPE-g-Carbonsäurederivat. Die Komponenten (a) bis (c) ergeben dabei zusammen 100 Gewichtsanteile (phr) Kunststoff. Die Mischung umfaßt ferner die weiteren Komponenten (d) 40 bis 250 Gewichtsanteile (phr) eines Füllstoffs und (e) 0,1 bis 15 Gewichtsanteile (phr) eines Stabilisatorsystems.

WO 02/08331 A3



(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:

25. April 2002

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 01/08266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L23/04 C08L31/04 C08L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 546 841 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 16 June 1993 (1993-06-16) the whole document	1-15
A	<p>---</p> <p>"LOW-SMOKE SELF-EXTINGUISHING ELECTRICAL CABLE AND FLAME-RETARDANT COMPOSITION USED THEREIN"</p> <p>RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, no. 407, 1 March 1998 (1998-03-01), pages 245-262, XP000773863 ISSN: 0374-4353 the whole document</p> <p>-----</p>	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2002

Date of mailing of the international search report

28/01/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Golde, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inten. Appl. Application No

PCT/EP 01/08266

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0546841	A	16-06-1993	CA 2084491 A1 11-06-1993
			CN 1074454 A , B 21-07-1993
			DE 69224712 D1 16-04-1998
			DE 69224712 T2 02-07-1998
			EP 0546841 A1 16-06-1993
			JP 5239281 A 17-09-1993
			JP 5247278 A 24-09-1993
			KR 233963 B1 15-12-1999
			US 5418272 A 23-05-1995
			JP 5262931 A 12-10-1993
			JP 5262927 A 12-10-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08266

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L23/04 C08L31/04 C08L33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 546 841 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 16. Juni 1993 (1993-06-16) das ganze Dokument	1-15
A	"LOW-SMOKE SELF-EXTINGUISHING ELECTRICAL CABLE AND FLAME-RETARDANT COMPOSITION USED THEREIN" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, Nr. 407, 1. März 1998 (1998-03-01), Seiten 245-262, XP000773863 ISSN: 0374-4353 das ganze Dokument	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Januar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Golde, L

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08266

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0546841 A	16-06-1993	CA 2084491 A1	11-06-1993
		CN 1074454 A , B	21-07-1993
		DE 69224712 D1	16-04-1998
		DE 69224712 T2	02-07-1998
		EP 0546841 A1	16-06-1993
		JP 5239281 A	17-09-1993
		JP 5247278 A	24-09-1993
		KR 233963 B1	15-12-1999
		US 5418272 A	23-05-1995
		JP 5262931 A	12-10-1993
		JP 5262927 A	12-10-1993

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/08331 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 23/04, 31/04, 33/00 (74) Anwalt: LUDEWIG, Karlheinrich; Kleiner Werth 34, 42275 Wuppertal (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08266 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juli 2001 (18.07.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 35 647.8 20. Juli 2000 (20.07.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): KROMBERG & SCHUBERT [DE/DE]; Spitzenstrasse 37, 42389 Wuppertal (DE). MARTIN-SWERK GMBH [DE/DE]; Kölner Strasse 110, 50127 Bergheim (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HEINZ, Paul [DE/DE]; Am Raymannshof 21a, 46539 Dinslaken (DE). HERBIET, René [BE/BE]; Stendrich 150, B-4700 Eupen (BE). EICHLER, Hans, Jürgen [DE/DE]; Im Broich 17, 50189 Elsdorf-Oberembt (DE). JODOCY, Guido [BE/BE]; Lierweg 134, B-4770 Amel (BE). TOEDT, Winfried [DE/DE]; Rosstrasse 15, 50823 Köln (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Erklärungen gemäß Regel 4.17:
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
 - Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
- Veröffentlicht:
- mit internationalem Recherchenbericht
 - mit geänderten Ansprüchen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CROSS-LINKABLE, HALOGEN-FREE FLAME-RESISTANT PLASTIC MIXTURE, ESPECIALLY FOR CABLES

(54) Bezeichnung: VERNETZBARE, HALOGENFREI FLAMMGESCHÜTZTE KUNSTSTOFFMISCHUNG, INSBESONDERE FÜR KABEL

(57) Abstract: The invention relates to a cross-linkable, halogen-free, flame-resistant plastic mixture which can especially be used, in a cross-linkable state, for coating cables. The inventive plastic mixture comprises the following plastic components: (a) 3 to 50 weight parts (phr) of at least one ethylene copolymer from the group comprising ethylene vinyl acetates, ethylene ethyl acrylates, ethylene methyl acrylates or ethylene butyl acrylates, (b) 30 to 96 weight parts (phr) of a high-density polyolefin, especially a HDPE (High Density Polyethylene) having a density of $> 0.94 \text{ g/cm}^3$, and (c) 1 to 20 weight parts (phr) of a polyolefin which has been grafted with a derivative of an unsaturated carboxylic acid, especially HDPE-g carboxylic acid derivatives. Components (a) to (c) together produce a total of 100 weight parts (phr) of plastic. The mixture also comprises the following components: (d) 40 to 250 weight parts (phr) of a filling material, and (e) 0.1 to 15 weight parts (phr) of a stabiliser system.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung richtet sich auf eine vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung, die im vernetzten Zustand insbesondere für die Ummantelung von Kabeln eingesetzt werden kann. Die erfindungsgemäße Kunststoffmischung umfaßt die Kunststoff-Komponenten (a) 3 bis 50 Gewichtsanteile (phr) wenigstens eines Ethylen-Copolymers aus der Gruppe der Ethylenvinylacetate, der Ethylenethylacrylate, der Ethylenmethylacrylate oder Ethylenbutylacrylate, (b) 30 bis 96 Gewichtsanteile (phr) eines Polyolefins hoher Dichte, insbesondere eines HDPE (High Density Polyethylene) mit einer Dichte $> 0,94 \text{ g/cm}^3$, und (c) 1 bis 20 Gewichtsanteile (phr) eines mit einem Derivat einer ungesättigten Carbonsäure graftedeten Polyolefins, insbesondere HDPE-g-Carbonsäurederivat. Die Komponenten (a) bis (c) ergeben dabei zusammen 100 Gewichtsanteile (phr) Kunststoff. Die Mischung umfaßt ferner die weiteren Komponenten (d) 40 bis 250 Gewichtsanteile (phr) eines Füllstoffs und (e) 0,1 bis 15 Gewichtsanteile (phr) eines Stabilisatorsystems.

WO 02/08331 A3



(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 25. April 2002

Veröffentlichungsdatum der geänderten Ansprüche:
13. Juni 2002

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 26. Februar 2002 (26.02.02) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-15 durch geänderte Ansprüche 1-14 ersetzt (5 Seiten)]

1.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung, insbesondere für Kabel, umfassend die Kunststoff-Komponenten

- (a) 3 bis 50 Gewichtsanteile (phr) wenigstens eines Ethylen-Copolymers aus der Gruppe der Ethylenvinylacetate, der Ethylenethylacrylate, der Ethylenmethacrylate oder Ethylenbutylacrylate,
- (b) 30 bis 96 Gewichtsanteile (phr) eines Polyolefins hoher Dichte, insbesondere eines HDPE (High Density Polyethylene) mit einer Dichte $> 0,94 \text{ g/cm}^3$,
- (c) 1 bis 20 Gewichtsanteile (phr) eines mit einem Derivat einer ungesättigten Carbonsäure graftedeten Polyolefins, insbesondere HDPE-g-Carbonsäurederivat,

wobei die Komponenten (a) bis (c) zusammen 100 Gewichtsanteile Kunststoff (phr) ergeben,

und umfassend die weiteren Komponenten

- (d) 40 bis 250 Gewichtsanteile (phr) eines Füllstoffs,
- (e) 0,1 bis 15 Gewichtsanteile (phr) eines Stabilisatorsystems, welches umfasst:

Primären Antioxidantien

Sekundären Antioxidantien

Metalldeaktivatoren

Aminischen Lichtstabilisatoren

Hydrolysestabilisatoren

UV-Absorbern

Calcium- oder Zinkstearat.

- 2.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) in den Anteilen
- (a) 10 bis 40 phr,
 - (b) 87 bis 50 phr,
 - (c) 3 bis 10 phr,
 - (d) 60 bis 150 phr,
 - (e) 0,3 bis 15 phr
- in der Mischung enthalten sind.
- 3.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Carbonsäurederivat Maleinsäureanhydrid ist.
- 4.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d) einen Füllstoff aus der Gruppe der Magnesiumhydroxide und/oder der Aluminiumhydroxide, insbesondere MDH (Magnesiumdihydroxid) und/oder ATH (Aluminiumtrihydroxid) umfaßt.
- 5.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d) beschichtete Magnesiumhydroxide und/oder Aluminiumhydroxide umfasst.
- 6.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Magnesiumhydroxid synthetisches MDH ist.

- 7.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumhydroxide und/oder die Aluminiumhydroxide einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert) von 0,1 - 5 μm aufweisen.
- 8.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumhydroxide und/oder die Aluminiumhydroxide eine BET-Oberfläche $< 30 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $< 15 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen.
- 9.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Stabilisatorsystem (e) aus einem primären phenolischen Antioxidanz, einem sekundären Antioxidanz mit einer Phosphor- oder einer Schwefelverbindung, einem Metalldesaktivator, einem gehinderten aminischen Lichtstabilisator (HALS) und Calciumstearat besteht.
- 10.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Stabilisatorsystem (e)
- das phenolische primäre Antioxidanz in den Anteilen zwischen 0.1 bis 3.0 phr, vorzugsweise zwischen 0.3 bis 1.5 phr
 - das sekundäre Antioxidanz in den Anteilen zwischen 0 bis 3.0 phr, vorzugsweise zwischen 0.3 bis 1.5 phr
 - der Metalldesaktivator in den Anteilen zwischen 0.1 bis 3.0 phr, vorzugsweise zwischen 0.6 bis 1.5 phr
 - der aminische Lichtstabilisator in den Anteilen zwischen 0.1 bis 3.0 phr, vorzugsweise zwischen 0.6 bis 1.5 phr

- das Calciumstearat in den Anteilen zwischen 0 und 3 phr, vorzugsweise zwischen 0.1 und 0.5 phr vorhanden ist.
- 11.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffmischung als Kabel extrudiert wird, und in dem Kabel wenigstens ein metallischer Leiter und/oder wenigstens ein Glasfaserleiter angeordnet ist.
- 12.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Stabilisatorsystem (e)
- das phenolische primäre Antioxidanz in den Anteilen zwischen 0,1 bis 6,0 phr, vorzugsweise zwischen 0,3 bis 3 phr
 - das sekundäre Antioxidanz in den Anteilen zwischen 0 bis 12,0 phr, vorzugsweise 0,3 bis 6 phr
 - der Metalldesaktivator in den Anteilen zwischen 0,1 bis 6,0 phr, vorzugsweise 0,6 bis 3,0 phr
 - der aminische Lichtstabilisator in den Anteilen zwischen 0,1 bis 3 phr, vorzugsweise zwischen 0,6 bis 1,5 phr
 - das Calciumstearat in den Anteilen zwischen 0 und 3 phr, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,5 phr
 - das aromatische Polycarbodiimid in den Anteilen zwischen 0 bis 6,0 phr, vorzugsweise zwischen 2 bis 4 phr vorhanden ist.
- 13.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass diese

eine weitere Komponente (f) in den Anteilen 1 bis 20 phr, vorzugsweise 3 bis 12 phr enthält,

wobei die Komponente (f) einen Ethylenoctencopolymer, oder einen Ethylenhexencopolymer, oder einen Ethylenbutencopolymer umfasst.

- 14.) Vernetzbare, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) in den Anteilen

(a) 10 bis 40 phr,

(b) 87 bis 50 phr,

(c) 3 bis 10 phr,

(d) 60 bis 150 phr,

(e) 0,3 bis 20 phr

in der Mischung enthalten sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)